

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-107996

(43)Date of publication of application : 22.06.1984

(51)Int.Cl.

C30B 11/00  
// C30B 29/30

(21)Application number : 57-213624

(71)Applicant : NATL INST FOR RES IN INORG  
MATER

(22)Date of filing : 06.12.1982

(72)Inventor : TSUKIOKA MASACHIKA

(54) SINGLE CRYSTAL GROWING UP METHOD OF SOLID SOLUTION COMPOSITION OF INORGANIC COMPOUND OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain easily a large single crystal in a process for growing single crystal by Bridgeman method and furnace temp. lowering method, by using a cylindrical crucible of a flat bottom, and changing the compsn. of sintered product to be charged in the crucible step wise.

CONSTITUTION: A crucible with a flat bottom is used in a method by which a sintered product of solid solution composition of inorg. compound oxide is placed in the crucible and a single crystal is grown up by heating and melting. In the bottom of the crucible, a sintered product having an objective single-crystal composition is placed, and a sintered product having the composition contg. a larger amt. of an inorg. oxide having a larger specific gravity in the solid solution components than the objective single crystal composition is piled up thereon. Further, a temp gradient to make the temp. of the lower part of the sintered product in the crucible low, and the temp. of the upper part high is established to grow up the crystal by heating and melting. As described previously, it is possible to have the crucible the temp. gradient by bringing down the crucible into a furnace in which the similar temp. gradient is kept.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—107996

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 30 B 11/00  
// C 30 B 29/30

識別記号

庁内整理番号  
7417—4G  
7417—4G

⑭ 公開 昭和59年(1984)6月22日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 4 頁)

⑮ 無機複合酸化物の固溶体組成物の単結晶育成法

⑯ 出 願 昭57(1982)12月6日

⑰ 発 明 者 月岡正至

土浦市常名5417—21

⑱ 特 願 昭57—213624

⑲ 出 願 人 科学技術庁無機材質研究所長

明 細 書

1. 発明の名称

無機複合酸化物の固溶体組成物の単結晶育成法

2. 特許請求の範囲

1. 無機複合酸化物の固溶体組成物の焼結体をルツボ内に収容し、加熱融解して単結晶を育成する方法において、ルツボとして平底筒状ルツボを使用し、ルツボ下部に目的単結晶組成の焼結体を、その上に固溶体組成物成分中の比重の大きい無機酸化物を目的単結晶組成より多く含有させた組成の焼結体を重ねて設け、且つ該ルツボ内の焼結体の下部温度を低く、上部温度を高くした温度勾配をつけて加熱融解させて結晶を育成することを特徴とする無機複合酸化物の固溶体組成物の単結晶育成法。
2. ルツボの外周をルツボの下部温度を低く、上部温度を高くした温度勾配をつけて加熱する特許請求の範囲第1項記載の単結晶育成法。

3. 下部温度を低く、上部温度を高くした温度勾配をつけた炉中にルツボを下降させる特許請求の範囲第1項記載の単結晶育成法。

4. ルツボの底外面の中心に気流を吹きつける特許請求の範囲第1項記載の単結晶育成法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は無機複合酸化物の固溶体組成物の単結晶育成法に関する。無機複合酸化物の固溶体組成物の単結晶は圧電素子、電気光学結晶として注目されている。

従来の無機複合酸化物の単結晶の育成法としては

(1) 無機複合酸化物の融液に種結晶をつけて引き上げる方法。

但し、引き上げられた単結晶の組成と残された残留融液の組成とが異なる場合(インコングルエントメルトから単結晶を引き上げる場合)所謂トップシーディング法。

(2) 融液中に種結晶を入れて融液を冷却して種結晶を大きくする方法、所謂カイロボラス法。

(3) 下部がろ斗状の壁面を持つた筒中に融液を生成し、これを温度勾配をつけた炉中に下降させる方法、所謂ブリッジマン法。

(4) あるいは(3)と同形のルツボを使用して筒の外側を頂部と底部の温度差をつけたまま全体の温度を下げる方法、所謂炉温降下法。

(5) 2本焼結体の端部を接触させ、一方の焼結体を目的組成とし、他方焼結体の端部に種結晶を付し、接触部に融体を作り(この部分を加熱)、結晶を育成する方法、所謂フローティングゾーン法。

等の方法が知られている。

前記(1)の方法は結晶内にセルグロースが生じ、大型結晶の良質な単結晶が得難い。

前記(2)の方法は可成り大きくて良質な単結晶は得られるが、炉温を徐々に降下される必要があると共に特に育成に長時間を要する欠点がある。

前記(3)(4)の方法はろ斗状の傾斜壁面に成長方向の異なる種子が沢山でき、一つの種子を大きな単結晶に成長させることが困難である。

体を、その上に固溶体組成物中の比重の大きい無機酸化物を目的単結晶組成より多く含有させた組成の焼結体を重ねて設けることにより融液の組成を一定に保持し得られることが分つた。

また、前記したように従来のブリッジマン法及び炉温降下法は、使用するルツボの下部がろ斗状であるため、傾斜面に結晶が育成され、沢山の成長方向の異なるものができ、一つの種子を大きな単結晶に成長させることができ難い。本発明においてはそのルツボ形状を平底筒状になすことによつて、長方形状の結晶の育成の場合にはたとえ複数の核が生じても、生成方向が同じとなるので最終的には得られる結晶は一つの結晶となり大きな結晶が得られる。またルツボの筒径が大きくなると(〜20mm以上)、ルツボの底面上に面方向に成長方向の異なる核ができることがある。この点を改善するために、ルツボの底下面の中心に窒素、空気等の気体を吹きつけると底面における温度の中心を低く、周囲が高い温度勾配をもたらし、これによつて中心に最初にできた核だけを成長させ

前記(5)の方法は急冷を伴うため良質な単結晶は得難い。

本発明はこれら従来法のブリッジマン法及び炉温降下法における欠点を改善し、大きな単結晶を容易に育成する方法を提供するにある。

本発明者はブリッジマン法及び炉温降下法による単結晶の液内成長に際する残留融液の性質について研究した結果、例えば第1図の $\text{KTaO}_3\text{-KNbO}_3$ 系の無機複合酸化物相図に示すように、Aの組成の融液からは、Aの組成よりもTaが多くNbの少ないBの組成の結晶ができる。その結果、残留溶液はNbイオンが多くなる。しかし結晶育成の結果はき出されたNbイオンは残留融液中に均一に拡散されるわけではなく、軽いNbイオンは下に沈まずに融液の上部にのぼつていくので、結晶の近傍に低融点の融液がたまることはなく、結晶にセルグロースが生ずることがない。しかし、結晶の育成が進むと融液の組成がTaイオンの割合が少ないものとなるので得られる単結晶の組成が変化してくる。従つて、ルツボ下部に目的単結晶組成の焼結

得られることが分つた。この方法は長方形状の単結晶だけでなく、すべての形状の単結晶育成に有効である。これらの知見に基いて本発明を完成した。

本発明の要旨は、無機複合酸化物の固溶体組成物の焼結体をルツボ内に収容し、加熱融解して単結晶を育成する方法において、ルツボとして平底ルツボを使用し、ルツボ下部に目的単結晶組成の焼結体を、その上に固溶体組成物成分中の比重の大きい無機酸化物を目的単結晶組成より多く含有させた組成の焼結体を重ねて設け、且つ該ルツボ内の焼結体の下部温度を低く、上部温度を高くした温度勾配をつけて加熱融解させて結晶を育成することを特徴とする無機複合酸化物の固溶体組成物の単結晶育成法にある。

本発明における無機複合酸化物としては、例えば $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 、 $\text{LiTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 等が挙げられ、これらの固溶体の単結晶を育成し得られる。しかし前記以外の無機複合酸化物に限定されるものではない。

また、ルツボ内に入れる焼結体の組成の段差は、少くとも2段は必要であるが、それ以上にするとは任意である。

本発明の方法において、ルツボの焼結体の下部温度を低く、上部温度を高くした温度勾配をつける方法としては、ルツボ外周をそのような温度勾配になるように加熱してもよく、また、そのような温度勾配に保った炉中にルツボを下降させることによつて行うことができる。

本発明の方法によると、ルツボ中に入れる焼結体の組成の段差と、ルツボ内の焼結体を加熱融解する温度の上部温度と下部温度との温度勾配とが相俟つて、融液の組成が結晶育成が進んでも常に一つの組成に保存し得られるため、得られる単結晶の組成を一定に保ち得られる。また、本発明の方法によると、ルツボの底が平底であるため、長方形状の結晶の育成の場合にはたとえ複数の核が生じて、生成方向が同じなので最終的に一つの単結晶になる。

また、大きなルツボ(～20mmφ以上)を使用

た。

得られた焼結体を(A)が底部になるようにルツボに入れ、ルツボの温度を上部1350℃、下部温度1300℃として24時間保つた後、1℃/hrで下部温度が1100℃になるまで降温した。1100℃から自然放冷して室温まで下げた。得られた結晶は14φ×100(mm)の無色透明な $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_5$ (50%) -  $\text{KNbO}_5$ (50%)の組成からなる単結晶であつた。

実施例2. 径の大きい $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_5$ 単結晶育成

この場合も炉温降下法を適用した。

30φ×150mmの筒状平底の白金ルツボを使用した。原料として $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を使用し、

- (A)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (60%)、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (8%)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (32%)
- (B)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (60%)、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (9.2%)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (30.8%)
- (C)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (60%)、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (10%)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (30%)

の3種類の組成に割合した。

する場合、ルツボの底の下面の中心に気流を吹きつけることによつて核を一つにしぼり、それを一つの大きな単結晶に育成出来る優れた効果を有する。

実施例1.  $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_5$ 単結晶育成

この単結晶育成には炉温降下法を適用した。

15φ×140mmの筒状平底の白金ルツボを使用した。原料として $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を使用し、

- (A)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (60%)、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (8%)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (32%)
- (B)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (60%)、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (9.2%)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (30.8%)
- (C)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (60%)、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (10%)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (30%)

(但し%はモル%)

の3種類の組成に割合した。

これらの原料粉末をそれぞれ900℃で仮焼し、(A)(B)(C)を等量ずつこの順序で三段に重ねて、ルツボ一ぱいになるように成型して1050℃で焼結し

これらの原料粉末をそれぞれ約900℃で仮焼し、(A)、(B)、(C)をこの順序で等量ずつ三段に重ねてルツボ一ぱいになるように成型して1050℃で焼結した。得られた焼結体を(A)が底部になるように入れ、ルツボの温度を底下面の中心に吹きつける気流を吹き付けながら、ルツボの上部温度を1350℃、下部温度を1300℃で24時間保つた。その後、1℃/hrで下部温度が1100℃になるまで降温し、1100℃から自然放冷して室温まで下げた。

得られた結晶は27φ×90mmの無色透明な $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_5$ の単結晶であつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は $\text{KTaO}_5$  -  $\text{KNbO}_5$ 系の相図を示す。

特許出願人 科学技術庁無機材料研究所

田 中 廣



